

PAT-NO: JP02004020255A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2004020255 A

TITLE: METHOD AND DEVICE FOR MEASURING VISCOSITY  
COEFFICIENT OF LIQUID CRYSTAL

PUBN-DATE: January 22, 2004

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
YANAI, MOTOKI	N/A
UCHIDA, TATSUO	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
CHISSO CORP	N/A
CHISSO SEKIYU KAGAKU KK	N/A
UCHIDA TATSUO	N/A

APPL-NO: JP2002172528

APPL-DATE: June 13, 2002

INT-CL (IPC): G01N011/00

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for measuring or determining a viscosity coefficient of liquid crystal, and a measuring device used therein, so as to reproduce response characteristics of a liquid crystal display by simulation.

SOLUTION: (1) In a viscometer, after  $\gamma_1$  is determined by analyzing response characteristics of liquid crystal directors to an outer field, liquid crystal is injected to a gap between two concentric cylinders or flat plates placed in parallel, so that the viscosity coefficient is measured,

with one of them fixed, and the other deflected, or that voltage can be applied to the liquid crystal through the cylinders or flat plates. (2) Voltage is applied, and under the condition of formula 1, as most directors are oriented in parallel to an electric field,  $\eta_1$  is measured. (3) With no voltage applied,  $\eta_2$  is measured, so that  $\eta_1$  and  $\eta_2$  are measured as viscosity coefficients of the liquid crystal. Formula 2 is a dimensionless parameter,  $D$  represents speed gradient,  $\Delta\epsilon$ ,  $\gamma_1$  and  $d$  represent dielectric ratio anisotropic value of the liquid crystal, its rotation viscosity coefficient, and thickness of the gap of a liquid crystal layer, and  $U$  represents applied voltage. In the case AC is used as power source, it represents an effective value.

COPYRIGHT: (C)2004,JPO

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-20255

(P2004-20255A)

(43) 公開日 平成16年1月22日(2004.1.22)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

G01N 11/00

F 1

G01N 11/00

C

G01N 11/00

A

テーマコード (参考)

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2002-172528 (P2002-172528)	(71) 出願人	000002071
(22) 出願日	平成14年6月13日 (2002. 6. 13)		チッソ株式会社
			大阪府大阪市北区中之島3丁目6番32号
		(71) 出願人	596032100
			チッソ石油化学株式会社
			東京都中央区勝どき三丁目13番1号
		(71) 出願人	500342983
			内田 龍男
			宮城県仙台市宮城野区高砂2丁目1-11
		(74) 代理人	100091731
			弁理士 高木 千嘉
		(74) 代理人	100080355
			弁理士 西村 公佑
		(74) 代理人	100110593
			弁理士 杉本 博司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶の粘性係数の測定方法ならびに測定装置

(57) 【要約】

【課題】 液晶ディスプレイの応答特性をシミュレーションによって再現するために、液晶の粘性係数の測定あるいは算出する方法とそれに使用する測定装置を提供する。

【解決手段】 1) 液晶のダイレクターの外場に対する応答特性を解析することによって  $\gamma_1$  を算出した後、2つの同心円筒あるいは平行におかれた平板の間隙に液晶を注入し、一方を固定し、他方にずれを発生させることによって粘性係数を測定し、また、その2つの円筒あるいは平板を通して液晶に電圧を印加することが可能である粘度計において、

2) 電圧を印加し、

$$10^{-7} \leq \frac{\gamma_1 D d^2}{\Delta \epsilon U^2} \leq 0.2$$

10

の条件下で、大部分のダイレクターを電界に対して平行に配向させた状態で  $\eta_1$  を測定し、

3) 電圧を印加しない状態で  $\eta_2$  を測定し、  
液晶の粘性係数である  $\eta_1$  と  $\eta_2$  を測定する方法。

(ここで、

$$\frac{\gamma_1 D d^2}{\Delta \epsilon U^2}$$

20

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

2つの同心円筒あるいは平行におかれた平板の間隙に液晶を注入し、一方を固定し、他方にずれを発生させることによって粘性係数を測定することができ、また、その2つの円筒あるいは平板を通して液晶に電圧を印加することが可能である粘度計において、

1) 電圧を印加し、液晶がニュートン流体として振舞う範囲内で、大部分のダイレクターを電界に対して平行に配向させた状態で  $\eta_1$  を測定し、

2) 電圧を印加しない状態で  $\eta_2$  を測定し、

3) 上記1) による  $\eta_1$  から上記2) による  $\eta_2$  の差を  $\gamma_1$  として算出する、

液晶の粘性係数である  $\eta_1$ 、 $\eta_2$ 、 $\gamma_1$  を測定あるいは算出する方法。

10

## 【請求項 2】

1) 液晶のダイレクターの外場に対する応答特性を解析することによって  $\gamma_1$  を算出した後、

2つの同心円筒あるいは平行におかれた平板の間隙に液晶を注入し、一方を固定し、他方にずれを発生させることによって粘性係数を測定し、また、その2つの円筒あるいは平板を通して液晶に電圧を印加することが可能である粘度計において、

2) 電圧を印加し、上記  $\gamma_1$  の値を用いて、

$$10^{-7} \leq \frac{\gamma_1 D d^2}{\Delta \epsilon U^2} \leq 0.2$$

20

の条件下で、大部分のダイレクターを電界に対して平行に配向させた状態で  $\eta_1$  を測定し、

3) 電圧を印加しない状態で  $\eta_2$  を測定する、

液晶の粘性係数である  $\gamma_1$ 、 $\eta_1$ 、 $\eta_2$  を測定する方法。

(ここで、

$$\frac{\gamma_1 D d^2}{\Delta \epsilon U^2}$$

は無次元のパラメーターであり、Dは速度勾配を表わし、 $\Delta \epsilon$ 、 $\gamma_1$  および d は、液晶の誘電率異方性値、回転粘性係数および液晶層の間隙の厚みを表わし、Uは印加電圧を表わし、電源として交流を利用した場合は実効値を表わす)。

30

## 【請求項 3】

過渡電流法により  $\gamma_1$  を算出する請求項2に記載の  $\gamma_1$ 、 $\eta_1$ 、 $\eta_2$  を測定する方法。

## 【請求項 4】

緩和法により  $\gamma_1$  を算出する請求項2に記載の  $\gamma_1$ 、 $\eta_1$ 、 $\eta_2$  を測定する方法。

## 【請求項 5】

回転磁界法により  $\gamma_1$  を算出する請求項2に記載の  $\gamma_1$ 、 $\eta_1$ 、 $\eta_2$  を測定する方法。

## 【請求項 6】

1) 液晶のダイレクターの外場に対する応答特性を解析することによって  $\gamma_1$  を算出した後、

40

2つの同心円筒あるいは平行におかれた平板の間隙に液晶を注入し、一方を固定し、他方にずれを発生させることによって粘性係数を測定することができ、また、その2つの円筒あるいは平板を通して液晶に電圧を印加することが可能である粘度計において、

2) 電圧を印加し、上記  $\gamma_1$  の値を用いて、

$$10^{-7} \leq \frac{\gamma_1 D d^2}{\Delta \epsilon U^2} \leq 0.2$$

の条件下で、大部分のダイレクターを電界に対して平行に配向させた状態で  $\eta_1$  を測定し、

50

3) 電圧を印加しない状態で  $\eta_2$  を測定し、  
 4) 電圧を印加しない状態で等方相を示す温度領域における粘性係数の温度依存性から  $\eta_3$  を算出する、  
 液晶の粘性係数である  $\gamma_1$ 、 $\eta_1$ 、 $\eta_2$ 、 $\eta_3$  を測定する方法。  
 (ここで、

$$\frac{\gamma_1 D d^2}{\Delta \varepsilon U^2}$$

は無次元のパラメーターであり、Dは速度勾配を表わし、 $\Delta \varepsilon$ 、 $\gamma_1$  および d は、液晶の誘電率異方性値、回転粘性係数および液晶層の間隙の厚みを表わし、Uは印加電圧を表わし、電源として交流を利用した場合は実効値を表わす)。 10

【請求項 7】

過渡電流法により  $\gamma_1$  を算出する請求項 6 に記載の  $\gamma_1$ 、 $\eta_1$ 、 $\eta_2$ 、 $\eta_3$  を測定する方法。

【請求項 8】

緩和法により  $\gamma_1$  を算出する請求項 6 に記載の  $\gamma_1$ 、 $\eta_1$ 、 $\eta_2$ 、 $\eta_3$  を測定する方法。

【請求項 9】

回転磁界法により  $\gamma_1$  を算出する請求項 6 に記載の  $\gamma_1$ 、 $\eta_1$ 、 $\eta_2$ 、 $\eta_3$  を測定する方法。

【請求項 10】

請求項 1～9 の何れかに記載の方法を利用した粘性測定装置。 20

【請求項 11】

請求項 1～9 の何れかに記載の方法で測定された  $\eta_1$  及び  $\eta_2$  が  $60 \text{ mPa} \cdot \text{s} \leq \eta_1 \leq 400 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、および  $10 \text{ mPa} \cdot \text{s} \leq \eta_2 \leq 60 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  の範囲にある液晶組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、液晶ディスプレイの応答特性をシミュレーションによって再現するために、液晶の粘性係数である  $\gamma_1$ 、 $\eta_1$ 、 $\eta_2$ 、 $\eta_3$  を測定あるいは算出する方法とそれを利用した測定装置並びにその測定装置を用いて測定した好ましい粘性係数を有する液晶組成物に関する。 30

【0002】

【従来の技術】

ある外場下における配向プロファイルおよびその時間発展を決定する液晶層中の主なパラメーターは、液晶の物性値である、スプレイ変形に対する弾性定数 ( $K_{11}$ )、ツイスト変形に対する弾性定数 ( $K_{22}$ )、バンド変形に対する弾性定数 ( $K_{33}$ )、誘電率異方性値 ( $\Delta \varepsilon$ ) とダイレクターに垂直な誘電率 ( $\varepsilon_{\perp}$ )、屈折率異方性値 ( $\Delta n$ ) とダイレクターに垂直な屈折率 ( $n_o$ )、および、5つの粘性係数 ( $\gamma_1$ 、 $\eta_1$ 、 $\eta_2$ 、 $\eta_3$ 、 $\eta_{12}$ ) があり、また、カイラル性を有する場合はピッチ (p) があり、これらに加えて、液晶層のギャップおよび境界条件として上下基板上でのダイレクターのプレチルト角 ( $\theta_p$ ) と上下基板間でのねじれ角 ( $\phi$ )、等がある。 40

【0003】

この他、必要に応じてアンカリングエネルギーを考慮することもできる。ここで、5つの粘性係数の中の  $\gamma_1$  は回転粘性係数を表し、 $\eta_1$ 、 $\eta_2$ 、 $\eta_3$  および  $\eta_{12}$  はずれ粘性係数であるミエソビッツ係数を表している。また、これらは、粘性係数の別表記であるレスリー係数  $\alpha_1 \sim \alpha_6$  に変換することができる。上記の液晶のパラメーターの中で、 $K_{11}$ 、 $K_{22}$ 、 $K_{33}$ 、 $\Delta \varepsilon$ 、 $\varepsilon_{\perp}$ 、 $\Delta n$ 、 $n_o$ 、p は、比較的簡便な測定方法が確立している。例えば、 $K_{11}$ 、 $K_{22}$ 、 $K_{33}$ 、 $\Delta \varepsilon$ 、 $\varepsilon_{\perp}$  に対しては、平行配向セルを作成し電気容量の電圧依存性を測定することによって算出する方法 (CRIG MAZE, Mol 50

. Cryst. Liq. Cryst., Vol. 48, 273 (1978)) が提案されている。また、 $\Delta n$ 、 $n_o$  に対しては、アッペ屈折計を用いて、 $p$  に対しては、楔セルを作製しディスクリネーションラインを観察することによって測定される。

#### 【0004】

しかしながら、粘性係数に関しては、上記5つの粘性係数を全て測定することは、過去にいくつかの液晶に対して評価は行われているものの、手間がかかるのに加えて測定が著しく困難であるという欠点があった。 $\gamma_1$  に関しては、例えば、平行配向セルの過渡電流特性を解析することによって得る過渡電流法 (MASAHIRO IMAI, Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol. 262, 267 (1995))、平行配向セルの光学的応答特性から得る緩和法 (Shin-Tson, Wu and Chiung-Sheng Wu, Phys. Rev. A42, 2219 (1990))、円筒状の液晶に回転磁界を印加することが可能な構成において液晶に働くトルクを測定することによって  $\gamma_1$  を算出する回転磁界法 (V. Tsvetkov, Acta Physicochim (USSR), 10, 557 (1939)) 等が提案されており、公知技術として確立されている。

10

#### 【0005】

また、 $\eta_1$ 、 $\eta_2$ 、 $\eta_3$ 、 $\eta_{12}$  に関しては、キャピラリー中を流れる液晶のダイレクターの磁場による変化から算出する方法 (CH. GAHWILLER, Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol. 20, 301 (1973)) 等が提案されている。

#### 【0006】

しかし、特に、ミエソピッツ係数の測定は非常に困難であるため殆ど評価が行われておらず、また、 $\gamma_1$  の上述した測定方法は、他の粘性係数を考慮しないトルクバランス方程式に基づいた理論から算出されているため、フローの影響 ( $\gamma_1$  以外の粘性係数の影響) を考慮して応答特性を再現するという観点からは、その妥当性や精度において不明瞭な点があった。そこで、実際の評価においては、 $\gamma_1$  のみを評価するか、あるいは、回転粘度計で測定した粘性係数 ( $\eta_s$ ) のみを評価するかのいずれかであり、種々のモードの応答特性の再現に必要な全ての粘性係数を簡便かつ体系的に測定する方法や装置は提供されていないのが現状である。

20

#### 【0007】

これによって、上記の液晶層のパラメーターを用いて、種々のモード、TN (Twisted Nematic)、STN (Super Twisted Nematic)、ECB (Electrically Controlled Birefringence)、HAN (Hybrid Aligned Nematic)、VA (Vertically Aligned)、IPS (In Plane Switching)、OCB (Optically Compensated Birefringence)、等における光学特性をシミュレーションによって定量的に再現するという観点から、静的な光学特性である輝度あるいは透過率の電圧依存性等は再現することが可能であるが、動的な光学特性である輝度あるいは透過率の応答特性に関しては  $\gamma_1$  あるいは  $\eta_s$  しか考慮していないため全く不十分であるという欠点があった。

30

#### 【0008】

特に、OCBモードの応答特性に関しては、フローの影響 ( $\gamma_1$  以外の粘性係数の影響) が著しく重要であり、 $\gamma_1$  以外の他の粘性係数も考慮しなければ、その高速応答性を説明することができないことが知られている (Synya, Onda, Tetsuya, Miyashita and T. Uchida., ASIA DISPLAY 98, p1055)。ただし、提案されている全てのモードに対して  $\eta_{12}$  は寄与しないため、最終的には  $\gamma_1$ 、 $\eta_1$ 、 $\eta_2$ 、 $\eta_3$  の4つの粘性係数の簡便な測定方法と測定装置が必要とされている。

40

#### 【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、液晶ディスプレイの応答特性をシミュレーションによって再現すること

50

を目的として、粘性係数  $\gamma_1$ 、 $\eta_1$ 、 $\eta_2$ 、 $\eta_3$  を簡便に測定する方法ならびにその測定装置を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、この目的を達成するために鋭意検討した。その結果、二枚の平行板からなる回転粘度計と電源を用いて液晶の粘性係数の評価と種々のモードにおける応答特性の評価を行うことによって、上記の課題を解決することを見出し、本発明を完成した。本発明は以下に示す各発明からなる。

【0011】

本発明における第1の発明は、2つの同心円筒あるいは平行におかれた平板の間隙に液晶を注入し、一方を固定し、他方にずれを発生させることによって粘性係数を測定することができ、また、その2つの円筒あるいは平板を通して液晶に電圧を印加することが可能である粘度計において、

1) 電圧を印加し、液晶がニュートン流体として振舞う範囲内で、大部分のダイレクターを電界に対して平行に配向させた状態で  $\eta_1$  を測定し、

2) 電圧を印加しない状態で  $\eta_2$  を測定し、

3) 上記1) による  $\eta_1$  から上記2) による  $\eta_2$  の差を  $\gamma_1$  として算出する、液晶の粘性係数である  $\eta_1$ 、 $\eta_2$ 、 $\gamma_1$  を測定あるいは算出する方法である。

【0012】

本発明における第2の発明は、

1) 液晶のダイレクターの外場に対する応答特性を解析することによって  $\gamma_1$  を算出した後、

2つの同心円筒あるいは平行におかれた平板の間隙に液晶を注入し、一方を固定し、他方にずれを発生させることによって粘性係数を測定し、また、その2つの円筒あるいは平板を通して液晶に電圧を印加することが可能である粘度計において、

2) 電圧を印加し、上記  $\gamma_1$  の値を用いて、

$$10^{-7} \leq \frac{\gamma_1 D d^2}{\Delta \epsilon U^2} \leq 0.2$$

の条件下で、大部分のダイレクターを電界に対して平行に配向させた状態で  $\eta_1$  を測定し、

3) 電圧を印加しない状態で  $\eta_2$  を測定する、

液晶の粘性係数である  $\gamma_1$ 、 $\eta_1$ 、 $\eta_2$  を測定する方法である。

(ここで、

$$\frac{\gamma_1 D d^2}{\Delta \epsilon U^2}$$

は無次元のパラメーターであり、Dは速度勾配を表わし、 $\Delta \epsilon$ 、 $\gamma_1$  および d は、液晶の誘電率異方性値、回転粘性係数および液晶層の間隙の厚みを表わし、Uは印加電圧を表わし、電源として交流を利用した場合は実効値を表わす)。

【0013】

本発明における好ましい態様は、過渡電流法により  $\gamma_1$  を算出する上記第2の発明である。

本発明における別の好ましい態様は、緩和法により  $\gamma_1$  を算出する上記第2の発明である。

本発明における別の好ましい態様は、回転磁界法により  $\gamma_1$  を算出する上記第2の発明である。

【0014】

本発明における第3の発明は、

1) 液晶のダイレクターの外場に対する応答特性を解析することによって  $\gamma_1$  を算出した

後、

2つの同心円筒あるいは平行におかれた平板の間隙に液晶を注入し、一方を固定し、他方にずれを発生させることによって粘性係数を測定することができ、また、その2つの円筒あるいは平板を通して液晶に電圧を印加することが可能である粘度計において、

2) 電圧を印加し、上記  $\gamma_1$  の値を用いて、

$$10^{-7} \leq \frac{\gamma_1 D d^2}{\Delta \varepsilon U^2} \leq 0.2$$

の条件下で、大部分のダイレクターを電界に対して平行に配向させた状態で  $\eta_1$  を測定し 10

3) 電圧を印加しない状態で  $\eta_2$  を測定し、

4) 電圧を印加しない状態で等方相を示す温度領域における粘性係数の温度依存性から  $\eta_3$  を算出する、

液晶の粘性係数である  $\gamma_1$ 、 $\eta_1$ 、 $\eta_2$ 、 $\eta_3$  を測定する方法である。

(ここで、

$$\frac{\gamma_1 D d^2}{\Delta \varepsilon U^2}$$

は無次元のパラメーターであり、Dは速度勾配を表わし、 $\Delta \varepsilon$ 、 $\gamma_1$  および d は、液晶の 20  
誘電率異方性値、回転粘性係数および液晶層の間隙の厚みを表わし、Uは印加電圧を表わし、電源として交流を利用した場合は実効値を表わす)。

【0015】

本発明における好ましい態様は、過渡電流法により  $\gamma_1$  を算出する上記第3の発明である

。本発明における別の好ましい態様は、緩和法により  $\gamma_1$  を算出する上記第3の発明である

。本発明における別の好ましい態様は、回転磁界法により  $\gamma_1$  を算出する上記第3の発明である。

【0016】

本発明の第4の発明は、上記第1～3の発明の何れかに記載の方法を利用した粘性測定装置である。 30

本発明の第5の発明は、上記第1～3の発明の何れかに記載の方法で測定された  $\eta_1$  及び  $\eta_2$  が  $60 \text{ mPa} \cdot \text{s} \leq \eta_1 \leq 400 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、および  $10 \text{ mPa} \cdot \text{s} \leq \eta_2 \leq 60 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  の範囲にある液晶組成物である。

【0017】

【発明の実施の形態】

下記の液晶組成物を用いて本発明を具体的に説明する。なお、用いる液晶化合物は、表1に示した定義に基づき、記号で表した。

(用いる液晶) 5-BB-C

(既知の方法で得られる液晶の物性値)

$$\Delta \varepsilon = 11.0$$

$$\varepsilon_{\perp} = 6.35$$

$$K_{11} = 6.32 \text{ (pN)}$$

$$K_{22} = 4.62 \text{ (pN)}$$

$$K_{33} = 10.7 \text{ (pN)}$$

$$\Delta n = 0.188$$

$$n_o = 1.533$$

【0018】

液晶の物性値に関して、誘電率異方性値 ( $\Delta \varepsilon$ )、ダイレクターに垂直な誘電率 ( $\varepsilon_{\perp}$ ) 50



、スプレイ変形に対する弾性定数 ( $K_{11}$ )、およびベンド変形に対する弾性定数 ( $K_{33}$ ) は、平行配向セルを作製し LCR メーターにより電気容量の電圧依存性を測定しその結果を連続体理論に基づく理論曲線でカーブフィッティングすることによって算出を行った。ツイスト変形に対する弾性定数 ( $K_{22}$ ) は、 $90^\circ$  のねじれ配向セルを作製し電気容量の電圧依存性におけるしきい値から見積もった。また、屈折率異方性値 ( $\Delta n$ ) およびダイレクターに垂直な屈折率 ( $n_o$ ) は、 $589 \text{ nm}$  の波長 ( $\lambda$ ) を有する NaD 線を光源とし市販のアップ屈折計を用いて測定を行った。いずれも一般的に確立した既知の方法を用いている。なお、上記物性値および下記の透過率の応答特性における測定温度 ( $T$ ) は  $T = 23^\circ \text{C}$  である。

【0019】

この液晶に対して本発明の測定法ならびに測定装置を用いて粘性係数の算出を行った。具体的には、2枚の平行におかれた上下円板からなる回転粘度計の円板間に電圧を印加できるように測定装置を作製し評価を行った。ただし、本発明の方法で用いられる粘性測定装置は、電界の方向と大部分のダイレクターの方向を一致させ、この方向とずれの方向が直交するような構成を有すればよいので回転粘度計に限定されるものではない。この測定装置を用い電圧を印加することによって  $\eta_1$  を正しく測定するためには、 $\eta_1$  の定義から流れ方向に対してダイレクターを垂直状態に保つことが必須である。そのため、ダイレクターに作用する電界トルクは、それに作用する粘性トルクに比べて十分大きいという条件を満足しなければならず、液晶材料の評価という観点からは、指針となるパラメータを見出し明確にする必要がある。

【0020】

鋭意検討の結果、無次元のパラメーター

$$\beta = \frac{\gamma_1 D d^2}{\Delta \epsilon U^2}$$

を導入し、5%以内の精度における  $\eta_1$  の測定条件として、 $10^{-7} \leq \beta \leq 0.2$  が好ましいことがわかった。更に好ましくは、 $10^{-7} \leq \beta \leq 0.1$  である。 $\beta$  が  $0.2$  を越えると、速度勾配あるいは電界の方向に対するダイレクターの傾き角が大きくなるため、 $\eta_1$  の値を実際より小さく見積もってしまうため好ましくない。また、 $\beta$  が  $10^{-7}$  より小さくなると、安定な粘度が得られないため好ましくない。ここで、 $\gamma_1$  は回転粘性係数であり、 $D$  は速度勾配であり、 $d$  は液晶層の厚みであり、 $\Delta \epsilon$  は誘電率異方性値であり、 $U$  は印加電圧である。ただし、交流電圧を使用した場合、 $U$  は実効値である。また、 $\eta_1$  が精度よく測定できているかどうかの確認は、測定に用いる  $D$  を包含する範囲内で縦軸を粘性応力、横軸を  $D$  としてプロットした場合に単純な比例関係が得られ、その傾きから算出される粘度が  $D$  に無関係であることが示され、ニュートン流体であることを確認することによって成される。

【0021】

上記液晶材料に関しては、直流電圧で  $U = 800 \text{ V}$ 、2枚の平行な円板間の距離 ( $d$ ) は  $d = 0.5 \text{ mm}$ 、ずれ速度勾配 ( $D$ ) は  $D = 50 (1/\text{s} \cdot \text{cm})$ 、 $\beta = 0.02$  において  $\eta_1$  の算出を行った。また、 $D = 5 \sim 120 (1/\text{s} \cdot \text{cm})$  の範囲内で変化させニュートン流動状態であることを確認した。回転粘度計を用いた場合は、 $D = \alpha \omega$  と書け、 $\alpha$  は  $d$  と円板の半径で決定する定数である。ここで、 $\omega$  は角速度である。 $D = 5 \sim 120 (1/\text{s} \cdot \text{cm})$  の範囲は、 $\omega = 0.14 \sim 3.4 (\text{rad}/\text{s})$  の範囲に対応する。以上の条件から、 $\eta_1 = 125 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  を得た。

【0022】

$\eta_2$  の測定は、電圧を印加しない状態で、ニュートン流動する条件内で粘度を測定することによってなされる。経験的に流動配向角はかなり小さいので、これより得られた粘性係数 ( $\eta_s$ ) は近似的に  $\eta_2$  に等しい。そこで、 $\eta_2 = 26.0 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  を得た。上記方法によって、種々の液晶組成物の  $\eta_1$  と  $\eta_2$  を測定した。その結果、実用的に好ましい液晶組成物の  $\eta_1$ 、 $\eta_2$  は、 $60 \text{ mPa} \cdot \text{s} \leq \eta_1 \leq 400 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、お

よび  $10 \text{ mPa} \cdot \text{s} \leq \eta_2 \leq 60 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  の範囲であることがわかった。この下限未満では誘電率異方性が低下し、上限を超えると応答特性が悪くなり、何れも好ましくない。

【0023】

$\eta_3$  は、電圧無印加の状態ではネマチック・等方相転移温度（NI点）以上の温度領域において等方相の粘度の温度依存性を測定することによって算出される。等方的流体の温度依存性は経験的に下記の式で与えられる。

【数1】

$$\eta_{iso} = \eta_0 \exp\left(\frac{E_s}{k_B T}\right)$$

10

ここで、 $\eta_{iso}$ 、 $\eta_0$ 、 $E_s$  および  $k_B$  は、それぞれ、等方相における粘度、適当な定数、エネルギーギャップ、およびボルツマン定数を示している。等方相においては粘性の異方性は消失し  $\eta_3$  のみ残る。そこで、ネマチック相を示す温度領域内の適当な温度における  $\eta_3$  は、等方相における粘度の温度依存性を上式でカーブフィッティングし、ネマチック相温度領域内まで外挿することによって算出される。このような方法に従って、 $T = 23^\circ\text{C}$  において  $\eta_3 = 38.0 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  を得た。

【0024】

$\gamma_1$  の測定に関して、ここでは1) 経験的な近似を用いて算出する方法、2) 平行配向セルの光学的応答特性から算出する緩和法（Shin-Tson, Wu and Chiu ng-Sheng Wu, Phys. Rev. A 42, 2219 (1990)）、3) 平行配向セルの過渡電流特性を解析することによって得る過渡電流法（MASAHIRO IMAI, Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol. 262, 267 (1995)）、の検討を行った。2) と3) における測定法は従来技術であるが  $\gamma_1$  単独の評価に終始しており、異なる測定法によって得られた  $\gamma_1$  の値の整合性、精度、および、上記方法で得られたずれ粘性係数と組み合わせることによる応答特性の定量的な再現性、に関して是不明確であった。

20

【0025】

1) 経験的な近似を用いて算出する方法とは、 $\gamma_1 \approx \eta_1 - \eta_2$  の関係式から得る方法である。上記の方法で得た  $\eta_1$  と  $\eta_2$  から  $\gamma_1 = 99 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  を得た。  
2) 緩和法とは、平行配向セルにおいて電圧除去後の透過率の時間変化を測定することによって算出する方法である。より詳細には、 $\Gamma_{total}$ 、 $T(t)$ 、 $\tau_1$ 、 $t$  および  $\Gamma_0$  を、それぞれ、全リタデーション、透過率、時定数、時間および定数とすると、これらの間に下記の関係式が成り立つ。

30

【0026】

【数2】

$$\ln\left[\frac{\Gamma_{total}}{2} \pm \sin^{-1} \sqrt{T(t)}\right] = -\frac{2}{\tau_1} t - \ln\left(\frac{\Gamma_0}{2}\right), \quad \tau_1 = \frac{\gamma_1 d^2}{\pi^2 K_{11}}$$

40

【0027】

これより、縦軸を上式の左辺にとり横軸を時間にとってプロットしその直線の傾きから  $\tau_1$  を算出することによって  $\gamma_1$  を得ることができる。ただし、この関係式は、▲1▼プレチルト角を無視、▲2▼弾性定数比 ( $K_{33}/K_{11}$ ) を無視、▲3▼他のずれ粘性係数を無視したトルクバランス方程式を出発点、としているため、精度良く  $\gamma_1$  を得る条件は不明確であった。そこで、われわれは鋭意検討した結果、▲1▼～▲3▼が無視できる条件として、平行配向セルの中央におけるダイレクターのチルト角 ( $\theta_m$ ) が  $30^\circ$  以下であり、かつ、プレチルト角 ( $\theta_p$ ) が  $1^\circ$  以下であることを見出した。更に好ましくは、 $\theta_m$  は  $20^\circ$  以下、かつ  $\theta_p$  は  $0.5^\circ$  以下である。

50

## 【0028】

この条件を達成するために上記  $\theta_m$  の上限値における配向プロファイルの数値計算を行い対応する透過率を得るとともに、低プレチルト角を実現するために配向膜として PVA (Poly Vinyl Alcohol) を用いて平行配向セルを作製した。構成は、クロスニコルの偏光子間にその吸収軸に対して  $45^\circ$  の角度に平行配向セルの光学軸が位置するようにし、測定波長 ( $\lambda$ ) を  $\lambda = 589 \text{ nm}$  として、電圧除去後の透過率の時間依存性の測定を行った。光干渉法からセル厚 ( $d$ ) は  $d = 5.35 \mu\text{m}$  であり、クリスタルローテーション法から  $\theta_p = 0.3^\circ$  となっていることを確認した。この測定結果から  $\theta_m \leq 20^\circ$  の範囲内で上式を適用することにより  $\gamma_1 = 96.5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  を得た。

## 【0029】

3) 過渡電流法とは、平行配向セルを作製し電圧変化に対する過渡電流特性を解析することによって  $\gamma_1$  を算出する方法である。ただし、この測定方法も他の粘性係数を無視したトルクバランス方程式から出発している。上記文献に記載されている方法に従って  $\gamma_1$  を算出すると、 $\gamma_1 = 97.1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  となった。

これより 1) ~ 3) の異なる  $\gamma_1$  の算出法で、5% 以内の許容範囲内で整合性がとれていることがわかる。

## 【0030】

粘性係数の 1 つである回転粘性係数  $\gamma_1$  は、応答特性の再現性に対して最も高い精度が求められる。そこで、1) ~ 3) の測定方法において、測定の簡便さという観点からは、1) が最も簡便であるが一般的に粘度計における測定精度は 5% 程度であるのに加えて近似を用いて  $\gamma_1$  を算出しているため 2) と 3) の方法の精度には及ばない。これより、より高い精度で応答特性を再現したい場合には、1) よりも測定の簡便さという観点では劣るが、2) や 3) の方法で算出するのが好ましい。

## 【0031】

## 【実施例】

本発明の方法ならびに測定装置を用いて粘性係数を算出し光学的応答特性を定量的に再現できることを下記の液晶を用いて具体的に説明する。

## 【0032】

## 実施例 1

以上より、液晶層において、応答特性の計算に必要な全てのパラメーターが揃い、下記のように要約される。

(用いる液晶)

5-BB-C

(物性値)

$$\Delta \varepsilon = 11.0$$

$$\varepsilon_{\perp} = 6.35$$

$$K_{11} = 6.32 \text{ (pN)}$$

$$K_{22} = 4.62 \text{ (pN)}$$

$$K_{33} = 10.7 \text{ (pN)}$$

$$\Delta n = 0.188$$

$$n_o = 1.533$$

$$\eta_1 = 129 \text{ mPa} \cdot \text{s}$$

$$\eta_2 = 26 \text{ mPa} \cdot \text{s}$$

$$\eta_3 = 38 \text{ mPa} \cdot \text{s}$$

## 【0033】

上記で得られた  $\eta_1 - \eta_2$  から  $\gamma_1$  を算出した場合

$$\gamma_1 = 103 \text{ mPa} \cdot \text{s}$$

平行配向セルの光学的応答特性から  $\gamma_1$  を算出した場合

$$\gamma_1 = 96.5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$$

過渡電流特性から  $\gamma_1$  を算出した場合

$$\gamma_1 = 97.1 \text{ mPa} \cdot \text{sec}$$

【0034】

上記液晶材料を用いてTNセルとOCBセルを作製し、応答特性において上記物性値を用いたシミュレーション値と実測値との比較を行った。連続体理論に基づく計算において $\eta_{12}$ は寄与しないので $\eta_{12} = 0$ として計算を行った。作製したTNセルおよびOCBセルの仕様を下記に示す。dはセル厚、 $\phi$ はねじれ角、 $\theta_p$ はプレチルト角を示している。

【0035】

(TNセル) ; クロスニコルの偏光子を用いたノーマリーホワイトモード、 $d = 6.1 \mu\text{m}$ 、 $\theta_p = 5.1^\circ$ 、 $\phi = 90^\circ$

(OCBセル) ; クロスニコルの偏光子を用いてその吸収軸と $45^\circ$ の角度をなす光学軸を有するベンド配向セルに光学補償層として平行配向セルを使用し、スプレイ・ベンド転移電圧( $V_{cr}$ )を駆動電圧域の下限電圧としたノーマリーホワイトモード、 $d = 7.7 \mu\text{m}$ 、 $\theta_p = 5.1^\circ$

【0036】

TNセルのセル厚は、第2極小点近傍に設定してあり、OCBセルのそれは、駆動電圧領域の上限電圧を $V = 6.0 \text{ V}$ とし、下限電圧を $V_{cr} = 1.6 \text{ V}$ とし、この上限電圧と下限電圧におけるリタデーション変化がほぼ半波長となるように設定されている。また、OCBセルにおいては上限電圧である $V = 6.0 \text{ V}$ においてベンド配向セルのリタデーションを補償するために光軸がベンド配向セルのそれと直交するような配置で電圧可変型の平行配向セルを利用した。透過率の測定波長( $\lambda$ )は $\lambda = 589 \text{ nm}$ である。また、初期印加電圧は、両モードとも $V = 6.0 \text{ V}$ としており、時間 $t = 0 \text{ msec}$ において、TNセルに関しては $V = 0 \text{ V}$ へ、OCBセルに関しては $V = 1.6 \text{ V}$ へ変化させたときの透過率の時間変化を測定した。それぞれのモードにおいてシミュレーション値と実測値の比較を下記に示す(実線はシミュレーション結果であり、○は実測値を示す)。TNセルは図1に、OCBセルは図2にそれぞれ示した。

なお、シミュレーションで用いた $\gamma_1$ は、平行配向セルの光学特性から算出されたものである。

【0037】

これより、TNセルとOCBセルの応答特性において上記物性値を用いたシミュレーション結果は、ほぼ実測値を再現しており所期の目的を達成していることがわかる。また、電圧除去後、透過率が90%に達する時間を $\tau_d$ と定義すると

	$\tau_d$ (シミュレーション値)	$\tau_d$ (実測値)
TNセル	37.3msec	36.6msec
OCBセル	7.3msec	7.6msec

液晶ディスプレイの応答特性の一般的な評価パラメーターである $\tau_d$ に関しても、シミュレーション結果は実測値とほぼ等しい。

【0038】

この応答特性の計算結果と実測値の妥当性は、TNモードとOCBモードに限定されるものではない。境界条件のみが異なるECBモード、HANモード、VAモード、ならびに、横電界を利用したIPSモード等においても全く同様である。応答特性の再現においては、配向変化に関して面内のみを考慮すればよいOCBモード、ECBモード、HANモード、VAモード、等は $\eta_3$ に影響しない。従って、これらの応答特性を再現する上では $\eta_1$ 、 $\eta_2$ 、 $\gamma_1$ が既知であればよい。また、光源のスペクトルや屈折率の波長依存性は既知の方法で測定されるので輝度の応答特性も計算できる。

【0039】

実施例2と3に関しても同様に、本発明の測定方法と測定装置を用いて粘性係数の測定を行い、TNモードとOCBモードにおいてシミュレーション値と実測値の比較を行った。

【0040】

## 実施例 2

(用いる液晶組成物)

3-HB-C	20.0%
5-HH-VFF	47.0%
2-BTB-1	7.0%
3-H2BTB-2	5.0%
3-HB(F)TB-2	7.0%
3-HB(F)TB-3	7.0%
3-HB(F)TB-4	7.0%

(物性値)

$$\Delta \varepsilon = 4.0$$

$$\varepsilon_{\perp} = 3.3$$

$$K_{11} = 10.2 \text{ (pN)}$$

$$K_{22} = 7.6 \text{ (pN)}$$

$$K_{33} = 21.0 \text{ (pN)}$$

$$\Delta n = 0.131$$

$$n_o = 1.480$$

$$\eta_1 = 78.7 \text{ (mPa} \cdot \text{s)}$$

$$\eta_2 = 10.6 \text{ (mPa} \cdot \text{s)}$$

$$\eta_3 = 20.5 \text{ (mPa} \cdot \text{s)}$$

【0041】

上記で得られた  $\eta_1 - \eta_2$  から  $\gamma_1$  を算出した場合

$$\gamma_1 = 68.1 \text{ (mPa} \cdot \text{s)}$$

緩和法から  $\gamma_1$  を算出した場合

$$\gamma_1 = 71.5 \text{ (mPa} \cdot \text{s)}$$

過渡電流法から  $\gamma_1$  を算出した場合

$$\gamma_1 = 72.9 \text{ (mPa} \cdot \text{s)}$$

(TNセルの仕様) ;  $d = 4.0 \mu\text{m}$ 、 $\theta_p = 6.2^\circ$ (OCBセルの仕様) ;  $d = 19.6 \mu\text{m}$ 、 $\theta_p = 6.1$ 

透過率の測定波長 ( $\lambda$ ) は  $\lambda = 589 \text{ nm}$ 、測定温度 ( $T$ ) は  $T = 20^\circ\text{C}$  である。また、  
 $\tau_d$  の測定における電圧変化は、TN に対しては  $6.0 \text{ V} \rightarrow 0 \text{ V}$ 、OCB ( $V_{cr} = 3.3 \text{ V}$ ) に対しては  $6.0 \text{ V} \rightarrow 3.3 \text{ V}$  である。これらの条件においてシミュレーション値と実測値を下記に示す。

【0042】

	シミュレーション値 ( $\tau_d$ )	実測値 ( $\tau_d$ )
TNセル	10.8msec	11.6msec
OCBセル	21.1msec	23.0msec

これより、本発明の方法によって粘性係数を測定し、その結果を用いたシミュレーション  
 結果は実測値をほぼ再現していることがわかる。

【0043】

## 実施例 3

(用いる液晶組成物)

3-PyB(F)-F	11.0%
5-PyB(F)-F	12.0%
3-HB-O2	20.0%
3-HEB-O4	5.0%
3-HHEB-F	8.0%
5-HHEB-F	8.0%

$3 - P y B B - F$  8.0 %  
 $4 - P y B B - F$  8.0 %  
 $5 - P y B B - F$  8.0 %  
 $2 - P y B H - 3$  4.0 %  
 $3 - P y B H - 3$  4.0 %  
 $4 - P y B H - 3$  4.0 %

【0044】

(物性値)

$\Delta \varepsilon = 8.5$

$\varepsilon \perp = 4.2$

10

$K_{11} = 14.0$  (pN)

$K_{22} = 7.1$  (pN)

$K_{33} = 14.0$  (pN)

$\Delta n = 0.159$

$n_o = 1.505$

$\eta_1 = 134.0$  (mPa·sec)

$\eta_2 = 27.6$  (mPa·sec)

$\eta_3 = 55.5$  (mPa·sec)

【0045】

上記で得られた  $\eta_1 - \eta_2$  から  $\gamma_1$  を算出した場合

20

$\gamma_1 = 106.4$  (mPa·sec)

緩和法から  $\gamma_1$  を算出した場合

$\gamma_1 = 109.0$  (mPa·sec)

過渡電流法から  $\gamma_1$  を算出した場合

$\gamma_1 = 112.0$  (mPa·sec)

(TNセルの仕様) ;  $d = 7.1 \mu m$ 、 $\theta_p = 4.8^\circ$

(OCBセルの仕様) ;  $d = 9.3 \mu m$ 、 $\theta_p = 4.8^\circ$

透過率の測定波長 ( $\lambda$ ) は  $\lambda = 589 nm$ 、測定温度 ( $T$ ) は  $T = 20^\circ C$  である。

【0046】

また、 $\tau_d$  の測定における電圧変化は、TN に対しては  $6.0 V \rightarrow 0 V$ 、OCB ( $V_{cr} = 2.2 V$ ) に対しては  $6.0 V \rightarrow 2.2 V$  である。これらの条件においてシミュレーション値と実測値を下記に示す。

	シミュレーション値 ( $\tau_d$ )	実測値 ( $\tau_d$ )
TNセル	37.9msec	36.2msec
OCBセル	9.3msec	8.5msec







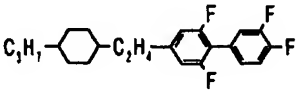
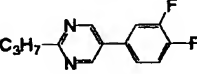
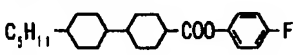
これより、本発明の方法によって粘性係数を測定し、その結果を用いたシミュレーション結果は実測値をほぼ再現していることがわかる。

【0047】

40

【表1】

表1 記号を用いた化合物の表記方法  
R-(A1)-Z1-.....-Zn-(An)-X

1)左末端基 R-	記号	3)結合基 -Zn-	記号
$C_nH_{2n+1}-$	n-	$-C_2H_4-$	2
$C_nH_{2n+1}O-$	nO-	$-C_4H_8-$	4
$C_nH_{2n+1}OC_mH_{2m+1}-$	nOm-	$-COO-$	E
$CH_2=CH-$	V-	$-OCO-$	Er
$CH_2=CHC_nH_{2n}-$	Vn-	$-C\equiv C-$	T
$C_nH_{2n+1}CH=CHC_mH_{2m}-$	nVm-	$-CH=CH-$	V
$C_nH_{2n+1}CH=CHC_mH_{2m}CH=CHC_kH_{2k}-$	nVmVk-	$-CF_2O-$	CF2O
$CF_2=CH-$	VFF-	$-OCF_2-$	OCF2
$CF_2=CHC_nH_{2n}-$	VFFn-		
2)環構造 -An-	記号	4)右末端基 -X	記号
	B	-F	-F
	B(F)	-Cl	-CL
	B(F, F)	-CN	-C
	H	-CF3	-CF3
	G	-OCF3	-OCF3
	Py	-OCF2H	-OCF2H
		$-C_nH_{2n+1}$	-n
		$-OC_nH_{2n+1}$	-On
		$-COOCH_3$	-EMe
		$-CH=CH_2$	-V
		$-C_nH_{2n}CH=CH_2$	-nV
		$-C_mH_{2m}CH=CHC_nH_{2n+1}$	-mVn
		$-CH=CF_2$	-VFF
5)表記例			
例1 3-H2B(F, F)B(F)-F		例 3-PyB(F)-F	
			
例2 5-HHEB-F			
			

【0048】

【発明の効果】

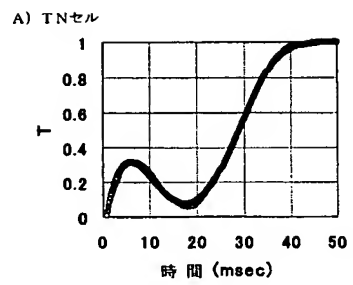
本発明の粘性係数の測定法ならびに測定装置を使用することによって、液晶性化合物ならびに液晶性組成物の粘性係数を算出し、種々のモードにおいて応答特性をシミュレーションによって再現することができた。

【図面の簡単な説明】

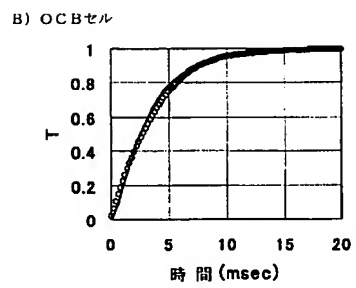
【図1】 TNセルにおける時間と透過率の関係である。

【図2】 OCBセルにおける時間と透過率の関係である。

【図 1】



【図 2】





フロントページの続き

(72)発明者 梁井 元樹

千葉県市原市五井海岸 5 番地の 1 チッソ石油化学株式会社機能材料研究所内

(72)発明者 内田 龍男

宮城県仙台市宮城野区高砂二丁目 1 番地の 1 1

【要約の続き】

$$\frac{\gamma_1 D d^2}{\Delta \varepsilon U^2}$$

は無次元のパラメーターであり、Dは速度勾配を表し、 $\Delta \varepsilon$ 、 $\gamma_1$  および d は、液晶の誘電率異方性値、回転粘性係数および液晶層の間隙の厚みを表し、Uは印加電圧を表す。なお、電源として交流を利用した場合は実効値を表している。)

【選択図】 なし